



University of Groningen

The synthesis of methanol in gas-solid and gas-slurry reactors

Graaf, Geert Hilbert

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1988

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Graaf, G. H. (1988). The synthesis of methanol in gas-solid and gas-slurry reactors. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SAMENVATTING

DE SYNTHESE VAN METHANOL IN GAS-VAST EN GAS-SLURRIE REACTOREN

De katalytische methanol synthese is een zeer belangrijk industrieel proces. Enerzijds speelt methanol een sleutelrol in de conversie van ruwe koolwaterstoffen naar een uitgebreid scala van chemische producten. Anderzijds is er een toenemende rol van methanol als brandstof en als brandstoftoevoeging. Het is dan ook niet verwonderlijk dat methanol een van de meest geproduceerde bulk-chemicaliën is.

Vandaag de dag berust de industriële methanol synthese praktisch volledig op het zogenaamde lage druk proces. Deze technologie is gebaseerd op drukken welke veelal tussen 50 en 100 bar liggen en op temperaturen tussen 200 en 300 °C. In het begin van de jaren zeventig verdrong het lage druk proces het zogenaamde hoge druk proces van de markt. Laatstgenoemd proces was gebaseerd op drukken tussen 250 en 350 bar. De opkomst van het lage druk proces was te danken aan het feit dat het mogelijk was geworden om nagenoeg zwavelvrij synthesesgas te bereiden door verbeterde zwavel-verwijderingstechnieken. Daardoor konden veel actievere maar zeer zwavelgevoelige katalysatoren met succes worden geïntroduceerd.

De huidige industriële methanol reactorsystemen variëren in uitvoeringsvorm, maar hebben steeds twee belangrijke overeenkomsten.

1. Het betreft twee-fasen reactoren, met als vaste fase de katalysator en het reactiemedium als gasfase.
2. Het betreft reactorsystemen met een recirculatie van synthesesgas. Door de ongunstige evenwichtsligging wordt het synthesesgas in de reactor niet volledig omgezet in methanol. Derhalve wordt het productgas gekoeld, waardoor de ruwe methanol condenseert en afgescheiden wordt. Een groot gedeelte van het niet gereageerde gas wordt teruggevoerd naar de reactor inlaat.

Door deze twee belangrijke kenmerken zijn de mogelijkheden voor optimale prestaties qua vermogensgebruik en warmte terugwinning sterk gelimiteerd. In recente literatuur wordt gesteld dat toepassing van een drie-fasen slurrie procesvoering gunstige perspectieven bezit ten aanzien van energetische aspecten. De derde fase bestaat dan uit een inerte vloeistof, waarin de reactiewarmte als het ware wordt opgevangen.

De doelstelling van dit proefschrift is de technische en economische haalbaarheid te bestuderen van een nieuw drie-fasen slurrie proces voor de methanol synthese door dit proces te vergelijken met de conventionele technologie. Dit nieuwe drie-fasen proces is gebaseerd op de toepassing van een speciaal type reactor: de meervoudig geroerde kolomreactor. Dit apparaat bestaat uit een kolom, die door middel van horizontale keerschotten is onderverdeeld in een aantal compartimenten. Een centrale roeras voorziet elk compartiment van een turbineroerder. Teneinde gedegen modelbeschrijvingen van het nieuwe drie-fasen en het conventionele twee-fasen proces mogelijk te maken, is het noodzakelijk over nauwkeurige thermodynamische en kinetische gegevens te beschikken.

Zo is het onderzoek van de chemische evenwichten beschreven in hoofdstuk 2. Hierbij is gebleken dat experimenteel waargenomen evenwichten bij relatief lage drukken (< 20 bar) goed beschreven kunnen worden met relaties gebaseerd op thermochemische informatie en ideaal-gas gedrag. Bij hogere drukken treden afwijkingen op van het ideaal-gas gedrag. Daarvoor blijkt uitstekend gecorrigeerd te kunnen worden met de door Soave gemodificeerde Redlich-Kwong toestandsvergelijking.

De kinetiek van het conventionele twee-fasen proces is beschreven in de hoofdstukken 3 en 4. In tegenstelling tot wat vaak wordt aangenomen is vast komen te staan dat methanol zowel uit koolmonoxide als uit kooldioxide wordt gevormd. Naast deze twee methanol vormende reacties blijkt de water-gas-shift reactie op te treden. Voor alle drie optredende, heterogeen gekatalyseerde reacties zijn met behulp van literatuurgegevens reactieschema's

opgesteld, waaruit 48 mogelijke kinetische modellen zijn afgeleid op basis van een Langmuir-Hinshelwood mechanisme. Deze kinetische modellen bestaan telkens uit reactiesnelheidsvergelijkingen voor de drie afzonderlijke reacties. Na een optimalisatie van de kinetische parameters van deze modellen met behulp van de experimentele gegevens, is door middel van statistische en consistentie analyses een uiteindelijk model geselecteerd. Dit kinetische model geeft een zeer goede beschrijving van de experimentele resultaten en blijkt tevens significant betere resultaten op te leveren dan modellen afkomstig uit de recente literatuur.

Voorts is aangetoond (hoofdstuk 4) dat bij temperaturen boven 245°C interne diffusie limitering optreedt. Het blijkt dat de diffusie limitering goed beschreven kan worden met het "stoffige gas" model. De effectiviteitsfactoren voor de methanolvorming variëren tussen 100 % (210 °C) en 40 % (275 °C).

Voor het drie-fasen proces is naast kennis omtrent het chemisch evenwicht en de reactiekinetiek ook informatie nodig over de oplosbaarheden van de componenten van het reactiemengsel in de slurrie-vloeistof. In hoofdstuk 5 worden derhalve Henry coëfficiënten voor een groot aantal relevante binaire systemen gepresenteerd. Verder is de toepasbaarheid van een aantal thermodynamische modellen, waaronder toestandsvergelijkingen, onderzocht. Het blijkt dat de Peng-Robinson en de Soave-Redlich-Kwong toestandsvergelijkingen goede resultaten geven wanneer gebruik gemaakt wordt van geoptimaliseerde waarden voor de diverse binaire interactie parameters.

Hoofdstuk 6 behandelt de reactiekinetiek in het drie-fasen slurrie systeem. Gebaseerd op een groot aantal nauwkeurige kinetiek-experimenten is hetzelfde model geselecteerd als bij het twee-fasen systeem (hoofdstukken 3 en 4). Echter, de waarden van de diverse kinetische parameters verschillen aanzienlijk met de resultaten van het twee-fasen model. Hoewel de productiesnelheden voor methanol in beide systemen vergelijkbaar zijn, blijkt dat in het drie-fasen slurrie proces methanol voornamelijk gevormd wordt

uit kooldioxide, terwijl koolmonoxide de belangrijkste koolstof-bron is in de klassieke twee-fasen methanol synthese.

De primaire doelstelling van het proefschrift is uitgewerkt in hoofdstuk 7. Op basis van de in hoofdstukken 2 tot en met 6 verzamelde kennis omtrent de thermodynamica en de kinetiek van zowel het conventionele als het nieuwe systeem, zijn stationaire processimulaties uitgevoerd voor beide systemen. Het blijkt dat het met beide procesvoeringen mogelijk is om onder dezelfde condities hoge en vergelijkbare methanol opbrengsten te halen. Hierbij is voor beide processen de reactortemperatuur geoptimaliseerd. Tevens blijken de mogelijkheden voor de optimalisatie van vermogensverbruik en warmterugwinning groter te zijn voor het nieuwe drie-fasen proces. Echter, de kapitaalsinvesteringen voor het drie-fasen proces zijn hoger dan voor het twee-fasen proces, hetgeen voornamelijk veroorzaakt wordt door de grotere en meer complexe drie-fasen reactor.

Een verhoging van de katalysatoractiviteit heeft een grote en positieve invloed op de economische haalbaarheid van het drie-fasen proces. Dit wordt enerzijds veroorzaakt door de afnemende relatieve invloed van de kapitaalsinvesteringen en anderzijds door het feit dat dan in het conventionele twee-fasen proces zeer sterke interne diffusie-limitaties zullen gaan optreden.

Geconcludeerd wordt dat toekomstige ontwikkelingen, waarbij door katalysator verbeteringen een toename van de relatieve katalysatoractiviteit wordt gerealiseerd met een factor 3 of meer, kunnen leiden tot het succesvol toepassen van een drie-fasen slurrie proces. Daarbij zal de meervoudig geroerde kolomreactor een aantrekkelijke uitvoeringsvorm kunnen zijn.